

10/524880

PCT/JP 03/10585

21.08.03

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 12 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 3月13日

出願番号  
Application Number: 特願2003-067841  
[ST. 10/C]: [JP 2003-067841]

出願人  
Applicant(s): 帝人株式会社

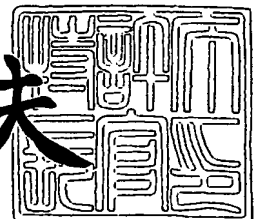
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

2003年 8月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特 2003-3067452

【書類名】 特許願

【整理番号】 P36756

【提出日】 平成15年 3月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 2/16  
H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 西川 聡

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 本元 博行

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 大道 高弘

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010250

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水系二次電池用セパレータ及び非水系二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解液に膨潤しない材質の繊維より成形された透気度（J I S P 8 1 1 7）10 秒以下の網目状支持体を内包し、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる膜厚 10～35  $\mu$ m の多孔膜であり、透気度（J I S P 8 1 1 7）が 60～500 秒であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 2】 該網目状支持体が不織布であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 3】 該不織布を構成する繊維の材質が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド、ポリエステルの内の少なくとも一つの高分子重合体であることを特徴とする請求項 2 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 4】 該不織布を構成する繊維の材質が、ポリエステルであることを特徴とする請求項 3 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 5】 該不織布を構成する繊維の材質が、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項 4 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 6】 該網目状支持体が織物（クロス）であることを特徴とする請求項 1 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 7】 該網目状支持体がガラスクロスであることを特徴とする請求項 6 記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 8】 該有機高分子がポリフッ化ビニリデン（P V d F）、P V d F 共重合体または P V d F を主成分とする高分子重合体の混合物であることを特徴とする請求項 1～7 いずれか 1 項に記載の非水系二次電池用セパレータ。

【請求項 9】 正極及び負極と共に電解質を備え、前記正極はリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な正極合剤層を有し、前記負極はリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極合剤層を有し、前記負極の容量はリチウムのドーブ・脱ドーブによる容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分の和

により表される非水系二次電池において、セパレータに請求項1～8いずれか1項に記載の非水系二次電池用セパレータを用いることを特徴とした非水系二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水系二次電池に用いるセパレータに関するものである。特に、負極の容量がリチウムのドーピング・脱ドーピングとリチウムの析出・溶解の和となる非水系二次電池において、高い安全性を有するセパレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は携帯電話・ノートパソコンといった携帯電子機器の電源として広く普及している。これらの携帯電子機器の高性能化に伴い、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化の要求は高く、積極的に研究・開発されている。ただし、正極にコバルト酸リチウムのような遷移金属酸化物を用い、負極に炭素材料を用いる従来のリチウムイオン二次電池系においては更なる高エネルギー密度化は限界に達しているのが現状である。そのような現状を踏まえ、負極の容量が負極活物質へのリチウムのドーピング・脱ドーピングによる容量成分とリチウムの析出・溶解成分の和で表される新たな非水系二次電池が国際公開第01/22519号公報（特許文献1）等で提案されている。この系では従来のリチウムイオン二次電池において達成不可能であった高いエネルギー密度を得ることが可能となる。

【0003】

上記の新たな非水系二次電池に用いるセパレータとしては、シャットダウン機能を有する従来のポリオレフィン微多孔膜が提案されている。特に、特開2002-151039号公報（特許文献2）空孔率が25%以上45%以下の範囲である微多孔膜がシャットダウン特性に優れ好適であると提示されている。また、特開2002-237293号公報（特許文献3）には有孔性高分子電解質が提示されており、これを用いることで濃度分極が抑制されてリチウムがデンドライ

ト状に析出し難くなる。そのため初回充電時の充電電流を大きくすることが可能となり、効率よく電池を量産できると記載されている。さらに、特開2002-42867号公報（特許文献4）には、ポリフッ化ビニリデンを保持した不織布からなるセパレータが提示されている。この場合は、内部短絡による過充電防止機能により過充電時の安全性が確保され、信頼性、安全性に優れた非水系二次電池を安価に提供できると記載されている。

#### 【0004】

一般に非水系二次電池では高容量・高エネルギー密度になるに従い安全性の確保が困難となる。安全性確保に関して特に困難なものが過充電時の安全性確保である。保護回路により過充電時の安全性を確保しているのが現状で、この方法は回路が壊れることを考えると本質的に安全とはいえない。本発明者らはこの課題に対し、過充電時に負極表面に析出する金属リチウム種により過充電を防止する過充電防止機能を国際公開第01/67536号公報（特許文献5）にて提案している。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

国際公開第01/22519号公報

#### 【0006】

##### 【特許文献2】

特開2002-151039号公報

#### 【0007】

##### 【特許文献3】

特開2002-237293号公報

#### 【0008】

##### 【特許文献4】

特開2002-42867号公報

#### 【0009】

##### 【特許文献5】

国際公開第01/67536号公報

## 【0010】

## 【発明が解決しようとする課題】

前述のような新たな高エネルギー密度化された非水系二次電池では従来のリチウムイオン二次電池に比べ安全性確保が困難になると考えられる。特に安全性確保が困難な過充電時の安全性に関しては、一層保護回路へ負荷が高くなり、保護回路誤作動時のリスクが高くなる。従来のセパレータであるポリオレフィン微多孔膜のシャットダウン機能はこのような急激な発熱にはメルトダウンが優先し有効に作用しないと言われている。すなわち、特許文献2記載のセパレータでは過充電時の安全性確保が十分でなく、安全性確保のために保護回路への負荷が大きいものになってしまうのが実情である。

## 【0011】

特許文献3に有孔性高分子電解質を単独でセパレータに用いるという技術が記載されている。ゲル系の電解質を用いるのでポリオレフィン微多孔膜に比べ強固に電解液を保持するため安全性は高まる可能性がある。しかし、単にゲル系の電解質をセパレータに用いても、過充電時の安全性を十分に確保することは困難であると言われている。また、このタイプは電解液含浸時の寸法安定性が十分でなく、機械物性が極めて低いためハンドリング性を考慮すると薄膜化は困難であり、実用的なものではない。

## 【0012】

本発明者らは、特許文献5に記載したような過充電防止機能を見出し、過充電時の安全性を高めるセパレータを提案している。しかし、負極の容量が負極活物質へのリチウムのドーピング・脱ドーピングによる容量成分とリチウムの析出・溶解成分の和で表される新たな非水系二次電池へ単に従来提案されているこの構成のセパレータを適用しようとしても、この過充電防止機能は負極表面へ析出するリチウム種を用いているため、設定した満充電条件へ到達する前に過充電防止機能が働き（以下、この現象を充電不良現象と呼ぶ）、設定通りの充電ができないという課題があった。

## 【0013】

特許文献4にこの新たな非水系二次電池へ過充電防止機能を用いた記載がある

。特許文献4の記載は不織布で補強されたポリフッ化ビニリデン（PVdF）緻密膜の例であるが、このタイプのセパレータは、PVdF層が多孔化されていないためイオン伝導性が極めて劣るという課題があり、実用的ではない。

#### 【0014】

このように、安全性確保という観点も踏まえると、特許文献1記載のような非水系二次電池に好適なセパレータは見出されていないのが現状であり、このような背景もありこのタイプの非水系二次電池は実用化されていない。そこで本発明は、このような状況を鑑み、特許文献1記載の負極の容量が負極活物質へのリチウムのドーブ・脱ドーブによる容量成分とリチウムの析出・溶解成分の和で表される非水系二次電池へ適用するセパレータにおいて、安全性確保の観点からも好適なセパレータを提供することを目的とする。

#### 【0015】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らが上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、電解液に膨潤しない材質の繊維より成形された透気度（JIS P8117）が10秒以下である網目状支持体を内包し、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる膜厚10～35  $\mu\text{m}$ の多孔膜であり、透気度（JIS P8117）が60～500秒であるようなセパレータを用いることで、特許文献1記載のような非水系二次電池において充電不良現象を回避して過充電防止機能を得ることが可能となり、この非水系二次電池の安全性を飛躍的に高めることが可能となることを見出し、本発明に至った。

#### 【0016】

すなわち本発明は、電解液に膨潤しない材質の繊維より成形された透気度（JIS P8117）が10秒以下である網目状支持体を内包し、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる膜厚10～35  $\mu\text{m}$ の多孔膜であり、透気度（JIS P8117）が60～500秒であることを特徴とする非水系二次電池用セパレータを提供する。さらに本発明は上記非水系二次電池用セパレータに加え以下の非水系二次電池用セパレータも提供する。

1. 該網目状支持体の不織布であることを特徴とする上記発明記載の非水系二次



電池用セパレータ。

2. 該不織布を構成する繊維の材質が、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド、ポリエステルの内少なくとも一つの高分子重合体であることを特徴とする 1 記載の非水系二次電池用セパレータ。

3. 該不織布を構成する繊維の材質が、ポリエステルであることを特徴とする 2 記載の非水系二次電池用セパレータ。

4. 該不織布を構成する繊維の材質が、ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする 3 記載の非水系二次電池用セパレータ。

5. 該網目状支持体が織物（クロス）であることを特徴とする上記発明記載の非水系二次電池用セパレータ。

6. 該網目状支持体がガラスクロスであることを特徴とする 5 記載の非水系二次電池用セパレータ。

7. 該有機高分子がポリフッ化ビニリデン（P V d F）、P V d F 共重合体または P V d F を主体としたものであることを特徴とする上記発明及び 1 ～ 6 いずれか 1 項に記載の非水系二次電池用セパレータ。

#### 【0017】

また本発明は、正極及び負極と共に電解質を備え、前記正極はリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な正極合剤層を有し、前記負極はリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極合剤層を有し、前記負極の容量はリチウムのドーブ・脱ドーブによる容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分の和により表される非水系二次電池において、セパレータに上記発明及び 1 ～ 7 いずれか 1 項に記載の非水系二次電池用セパレータを用いることを特徴とした非水系二次電池も提供する。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

#### 【0019】

##### 「セパレータ」

本発明の非水系二次電池用セパレータは、電解液に膨潤しない材質の繊維より

成形された透気度（JIS P8117）が10秒以下である網目状支持体を内包し、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる膜厚10～35 $\mu$ mの多孔膜であり、透気度（JIS P8117）が60～500秒であることを特徴とする。このようなセパレータを用いることで、特許文献1等に表示された構成の非水系二次電池においても、充電不良現象を回避し、良好に特許文献5記載の過充電防止機能が得られ、該非水系二次電池の安全性を飛躍的に高めることが可能となる。

#### 【0020】

該網目状支持体の透気度（JIS P8117）が10秒以下であることが好ましい。良好に特許文献5記載の過充電防止機能を得るためには、該網目状支持体としては曲路率の低い（ほぼ1、もしくは1に近い）貫通孔が多く必要である。そのため、透気度（JIS P8117）が10秒以上であると、該非水系二次電池において良好に過充電防止機能を発現させ電池の安全性を確保することが困難となる。

#### 【0021】

該網目状支持体の形態は、基本的には上記の条件を満足させていればよく、具体的な形態としては、不織布または織物（クロス）が挙げられる。該網目状支持体の膜厚は、5～30 $\mu$ mの範囲が概ね適当である。また、目付けは5～25 g/m<sup>2</sup>の範囲が概ね適当である。さらに、該網目状支持体を構成する繊維の繊維径は10 $\mu$ m以下が適当である。

#### 【0022】

不織布を用いる場合、均一性や薄膜化の観点から湿式抄造法により製造された不織布を用いる方が好ましい。

#### 【0023】

本発明の非水系二次電池用セパレータの機能に対して該網目状支持体を構成する繊維の材質は、電解液に膨潤しないこと以外は特に制約がないので、該網目状支持体を構成する繊維の材質は、電解液に膨潤しないものであれば本質的には限定されない。

#### 【0024】

ただし、該網目状支持体が不織布の場合、薄膜化等の成形の観点から有機系の材質が好ましく、特に、ポリオレフィン、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド、ポリエステルが耐久性の観点も含め好ましい。耐熱性を考慮すると、ポリフェニレンスルフィド、芳香族ポリアミド、ポリエステルが好ましく、極細繊維の成形のし易さからポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

#### 【0025】

また、該網目状支持体が織物（クロス）の場合、薄膜化の観点からガラスクロスを用いるのが好適である。前記不織布に比べ、ガラスクロスを用いた場合、機械物性の高いセパレータが得られ、ハンドリング性の観点から好ましい。特に、電池エレメントを捲回しこれを扁平型に成形したような電池（例えば角型）に適用する場合、ガラスクロスを経網目状支持体を用いた本発明のセパレータは突刺し強度が強く、圧縮にも強いことから好適である。また、熱的寸法安定性も高く、電池が高温に曝されても正負極の接触による内部短絡を防止することができ安全性の観点からも好適である。さらに、ガラスクロスは化学的安定性も高く、耐久性の観点でも良好である。

#### 【0026】

本発明非水系二次電池用セパレータの電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子は特に限定されないが、例えば、ポリエチレンオキサイド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）やポリフッ化ビニリデン（PVdF）が挙げられる。なお、これらは2種類以上混合して用いても構わない。

#### 【0027】

この中でも耐久性・製膜性を考慮するとPVdF、PVdF共重合体及びPVdFを主体としたものが特に好適である。さらに、フッ化ビニリデン（VdF）、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、クロロトリフルロエチレン（CTFE）の3元共重合体が好適である。この3元共重合体の好適な共重合組成としては、

VdF/HFP (a) /CTFE (b)

(a) = 2～8重量%

(b) = 1～6重量%

が挙げられる。また、該有機高分子の分子量としては重量平均分子量 ( $M_w$ ) で 100,000~1000,000 が好適で、特に 200,000~600,000 が好適である。これらの PVdF 系ポリマーは公知の方法で合成できる。一般的にはラジカル重合法により合成することができ、具体的には溶液重合・懸濁重合・乳化重合・バルク重合等の方法で作製される。特に耐久性・製膜性の観点から、PVdF、PVdF 共重合体または PVdF を主成分とする高分子重合体の混合物が好適に用いられる。

#### 【0028】

本発明の非水系二次電池用セパレータの膜厚は 10~35  $\mu m$  の範囲が好適であり、さらに 15~25  $\mu m$  の範囲が好適である。膜厚が 10  $\mu m$  以下となるとハンドリング性が著しく悪くなり、電子伝導性を防ぐセパレータ本来の目的を満たすことが困難となる。35  $\mu m$  以上となると電池のエネルギー密度という観点から好ましくない。また、目付けとしては 15~40  $g/m^2$  の範囲が好ましい。

#### 【0029】

本発明の非水系二次電池用セパレータの透気度 (JIS P8117) は 60~500 秒の範囲が好適であり、100~300 秒の範囲がさらに好適で、150~250 秒の範囲がさらに好適である。特許文献 5 記載の過充電防止機能は過充電時に負極表面に析出する金属リチウム種を介して過充電を防止するものであり、従来のリチウムイオン二次電池が、基本的には過充電時にしか負極表面に金属リチウム種が析出しないことを前提にしていた。それに対し、該非水系二次電池の負極の容量はリチウムのドーブ・脱ドーブによる容量成分に加えリチウムの析出・溶解による容量成分も含むので、過充電防止機能発現のタイミングを好適に制御しないと、設定された満充電前に過充電防止機能が発現してしまう充電不良現象が起こる。この過充電防止機能発現のタイミングは透気度と概ね相関しており、透気度が高い (JIS P8117 の数値が小さい) ほど過充電防止機能発現のタイミングが早い。該非水系二次電池において、この充電不良現象を回避するためには、透気度 (JIS P8117) が 60 秒以上であることが好ましく、60 秒以下であると充電不良現象の回避は困難である。また、透気度 (JIS

S P 8 1 1 7) が 5 0 0 秒以上であると、該非水系二次電池へ適用した場合、良好に過充電防止機能が得られないばかりかイオン伝導性も不十分となり好ましくない。

#### 【0030】

本発明のセパレータはさまざまな方法で製造可能であり、特に製造方法は限定しない。例えば以下の方法により製造可能である。

- ①該有機高分子、それを溶解しかつ水に相溶する溶媒と相分離剤(ゲル化剤もしくは開孔剤)とを混合溶解し、その溶液状態のドープを該網目状支持体に塗布し、ついで水系の凝固浴に浸漬し該有機高分子を凝固後、水洗・乾燥を行う方法。
- ②該有機高分子、それを溶解する揮発性溶媒と可塑剤とを混合溶解し、その溶液状態のドープを該網目状支持体に塗布し、次いで乾燥し揮発性溶媒を除去後、可塑剤を溶解し該有機高分子を溶解しない揮発性溶剤で可塑剤を抽出後、乾燥を行なう方法。
- ③該有機高分子と可塑剤とを混合後、加熱することで可塑化熔融し、得られたドープを該網目状支持体に塗布後、冷却し塗膜を固化し、可塑剤を溶解し該有機高分子を溶解しない揮発性溶剤で可塑剤を抽出後、乾燥を行なう方法。

#### 【0031】

いずれの方法でも製造条件によって前述のようにセパレータの透気度を制御することは可能であり、いずれの製造法でも透気度(J I S 8 1 1 7)を60～500秒に制御することで本発明に記載されている同様の効果を得ることが可能である。

#### 【0032】

上記の製造法において該網目状支持体へドープを塗布する具体的な方法としては、たとえば該網目状支持体をドープの中に浸漬した後に引き上げてバーやブレード等を使用して計量するディップ塗布方法、ダイや塗工ロールにより計量したドープを支持体に転写する転写式塗布方法といった公知の塗布方法などが好適に用いられる。この際、ドープを該網目状支持体の表裏表面へ同時に塗布する方法を採用する方が好ましい。

#### 【0033】

上記①の凝固浴に浸漬する方法を採用する場合は表裏両面から同時に凝固が起こるように凝固浴へ浸漬する方が好ましい。表裏両面から同時に凝固が起こるように浸漬することで、該網目状支持体の表裏に形成される該有機高分子からなる多孔質層のモロホロジーをほぼ同一のものとすることができ、透気度の制御が容易となる。

#### 【0034】

##### 「非水系二次電池」

本発明の非水系二次電池は、例えば特許文献1に記載されているような、正極及び負極と共に電解質を備え、前記正極はリチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な正極合剤層を有し、前記負極はリチウムをドーピング・脱ドーピングすることが可能な負極合剤層を有し、前記負極の容量はリチウムのドーピング・脱ドーピングによる容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分の和により表される非水系二次電池であり、セパレータに本発明の非水系二次電池用セパレータを用いることを特徴とした非水系二次電池である。

#### 【0035】

さらに、本発明の非水系二次電池ではセパレータに本発明の非水系二次電池用セパレータを用いているため、従来のこのタイプの非水系二次電池に比べ、放電特性を損なうことなく、格段に安全性が向上する。特に、過充電時の安全性は過充電防止機能により飛躍的に向上する。

#### 【0036】

本発明の非水系二次電池では、充電過程において、開回路電圧（電池電圧）が過充電電圧よりも低い時点で負極にリチウムが析出し始める。

#### 【0037】

すなわち、この非水系二次電池では開回路電圧が過充電電圧より低い状態において負極にリチウムが析出しており、負極の容量は、リチウムをイオン状態でドーピング・脱ドーピングする際に得られる容量成分と、リチウムが析出・溶解する際に得られる容量成分の和で表される。このように該非水系二次電池では、充放電反応に析出・溶解するリチウム成分も用いているので、従来のリチウムイオン二次電池に比べ高いエネルギー密度を実現することが可能となる。

## 【0038】

該非水系二次電池は上記のような特徴を有するため、完全充電状態の負極を観察すると、リチウム金属がメッキされて銀色に変色している。また、 $^7\text{Li}$ 多核種磁気共鳴分光法にて完全充電状態の負極を測定すると、リチウム金属に帰属されるピークとリチウムイオンに帰属されるピーク両方が観察される。さらに、示差走査熱量測定(DSC)の測定を行うとリチウム金属の融解に起因する吸熱ピークが得られ、ラマン散乱スペクトルの測定では、 $1800\text{ cm}^{-1}$ から $1900\text{ cm}^{-1}$ の波数領域に散乱ピークが観察される。

## 【0039】

該非水系二次電池は、従来のリチウムイオン二次電池と析出・溶解するリチウムを充放電に活用するという点で異なり、リチウム金属二次電池とリチウムのドーピング・脱ドーピング可能な負極材料表面上でリチウムを析出・溶解させるという点で異なる。このため、負極の容量においてリチウムのドーピング・脱ドーピングに由来する容量成分とリチウムの析出・溶解に由来する容量成分のバランスが重要である。リチウムのドーピング・脱ドーピングに由来する容量成分の割合が大きすぎると従来のリチウムイオン二次電池に比べ高エネルギー密度化が図れなくなり、リチウムの析出・溶解に由来する容量成分の割合が大きすぎると従来のリチウム金属二次電池での課題であるサイクル劣化等の問題を解決することができなくなる。このような観点から、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極に析出するリチウムの最大析出量は、リチウムをドーピング・脱ドーピング可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上、3.0倍以下であることが好ましい。

## 【0040】

ただし、上記のように該非水系二次電池では通常の充放電にて析出するリチウムを用いるため、従来の過充電防止機能を有するセパレータを用いると満充電に至る前に充電を停止させてしまうので、通常の充電ができない充電不良現象が発現してしまう。これを回避するためには、過充電防止機能の発現を遅らせる必要があり、本発明の構成の非水系二次電池用セパレータが有効である。

## 【0041】

該非水系二次電池の負極は、負極合剤層と負極集電体から構成され、負極合剤

はリチウムをイオン状態でドーブ・脱ドーブ可能な負極材料、負極材料間の電子伝導性を補う導電助剤及びこれらを結着させるバインダーからなる。

#### 【0042】

負極集電体は、耐還元性の良好な材質である銅、ニッケル、ステンレス等からなる金属箔またはメッシュが好適に用いられる。該非水系二次電池では負極に金属リチウムを析出させるため、負極の体積変化が従来のリチウムイオン二次電池に比べ大きなものとなる。このため負極集電体と負極合剤層の接着性はサイクル劣化を防ぐ観点から重要となり、接着強度を向上させるという観点から、負極集電体に金属箔を用いる場合は表面を粗面化加工することも好適である。

#### 【0043】

リチウムをイオン状態でドーブ・脱ドーブすることが可能な負極材料としては、炭素材料、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnSiO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ といった金属酸化物や $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{SiF}_4$ 等の $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 等の元素を含む金属化合物、 $\text{LiN}_3$ 等のリチウム窒化物、あるいはポリアセチレンやポリピロールといった高分子材料が挙げられ、これらのうち1種類又は2種類以上が混合して用いられる。ここで、炭素材料は充放電電位が低く金属リチウムに近い高エネルギー密度化が容易となると共に良好なサイクル特性を得ることができるので好適である。炭素材料の中で黒鉛は電気化学当量が大きく好ましい。また、難黒鉛化性炭素は良好なサイクル特性を得ることができるので好適である。この際、難黒鉛化性炭素の含有量を負極材料総重量に対して3～60%とするのが良好である。更に高エネルギー密度化を考えた場合、 $\text{Si}$ を含む化合物を含有していることが好ましい。この際、 $\text{Si}$ を含む化合物の負極合剤層中の含有量は該負極材料総重量に対して1～50%とするのが好適である。

#### 【0044】

本明細書の該負極材料の概念では、リチウムの析出・溶解により負極活物質として機能するリチウム金属、リチウムアルミニウム合金等のリチウム合金を含まないが、これらの金属及び合金を負極合剤層中に含んでいても構わない。また、負極合剤層表面にこれらの金属及び合金層を貼り付けても構わない。

#### 【0045】



該非水系二次電池において良好なサイクル特性を得るためには、該負極材料の比表面積は  $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であることが好ましい。また、負極合剤層中の負極材料の充填密度は負極材料の真密度に対して40%以上となるようにすることが好適である。

#### 【0046】

導電助剤は従来のリチウムイオン二次電池で好適に用いられていたアセチレンブラック等を好適に用いることができる。また、平均繊維径5～60nm程度の炭素、銅、ニッケル等からなる導電性繊維状材料も良好なサイクル特性を得るという観点から好適に用いられる。これら導電助剤の含有量は負極材料に対して0.1～45重量%の範囲が好適である。

#### 【0047】

バインダーとしては、従来のリチウムイオン二次電池で用いられていたポリフッ化ビニリデン(PVdF)等を好適に用いることができる。また、ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン等のジエン構造を有するポリマーも接着性の観点から好適に用いられる。ただし、ジエン構造を有するポリマーをバインダーとして用いる場合には増粘剤を併用する方が好ましく、増粘剤としてはカルボキシメチルセルロース誘導体が適当で、具体的にはカルボキシメチルセルロースのアルカリ塩、アンモニウム塩が挙げられる。

#### 【0048】

該非水系二次電池の正極は、正極合剤層と正極集電体から構成され、正極合剤は正極活物質、正極活物質間の電子伝導性を補う導電助剤及びこれらを結着させるバインダーからなる。

#### 【0049】

正極集電体はアルミニウムやステンレス等の材質からなる金属箔、メッシュが好適に用いられる。

#### 【0050】

正極活物質としては、リチウムを含有する化合物、例えばリチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物が適当であり、これら2種類以

上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、正極活物質として  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  を主体とするリチウム複合酸化物を含んでいることが好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的にはコバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V) 及びチタン (Ti) のうち少なくとも1種類が好ましい。また、 $x$  は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$  の範囲の値である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$  (但し、これらの式中  $x \neq 1$ 、 $0 < y < 1$  である) 等が挙げられる。また、リチウム複合酸化物としてスピネル構造を有する  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、オリビン構造を有する  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  を用いることも可能である。電池の安全性を考えたとき、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$  に  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  を添加した系が好適である。

#### 【0051】

なお、このようなリチウム複合酸化物は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において  $600 \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で焼成することにより調整される。

#### 【0052】

正極活物質の粉末粒径は、50%累積径が  $3\mu\text{m}$  以上  $35\mu\text{m}$  以下、10%累積径が  $1\mu\text{m}$  以上  $20\mu\text{m}$  以下、かつ90%累積径が  $6\mu\text{m}$  以上  $50\mu\text{m}$  以下に規定され、正極活物質の比表面積は  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  以上  $2\text{m}^2/\text{g}$  以下に規定されていることが好ましい。これらの条件を満たすことによって、内部抵抗の増大や電池の熱暴走の危険性を回避できる可能性が高まる。

#### 【0053】

正極合剤層は、また、充放電容量を大きくするという見地から、定常状態 (例えば5回程度充放電を繰り返した後) において、負極活物質  $1\text{g}$  あたり  $280\text{mAh}$  以上の充放電容量相当分のリチウムを含んでいることが好ましい。また、 $350\text{mAh}$  以上の充放電容量相当分のリチウムを含んでいればより好ましい。ただし、このリチウムは必ずしも正極合剤層すなわち正極からすべて供給される必

要はなく、電池内全体において存在するようにしておいてもよい。例えば、負極にリチウム金属等を貼り合わせることで電池内のリチウムを補充することも可能である。なお、電池内のリチウム量は、電池の放電容量を測定することにより定量される。

#### 【0054】

正極合剤層は、更に、例えば、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 等の炭酸金属塩を含有していてもよい。このような炭酸金属塩を含むようにすれば、サイクル特性を更に向上させることができ好ましい。これは正極において炭酸金属塩が一部分解し、負極に安定な被膜を形成するためであると考えられる。

#### 【0055】

電解液は非水溶媒に電解質塩としてリチウム塩を溶解させたものである。非水溶媒というのは、例えば、25℃における固有粘度が  $10.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下の非水化合物をいう。この非水溶媒は、例えば、エチレンカーボネート (EC) 及びプロピレンカーボネート (PC) のうち少なくとも1種類を含んでいることが好ましい。これによりサイクル特性を向上させることができる。特に、ECとPCとを混合して用いるようにすれば、よりサイクル特性を向上させることができるので好ましい。

#### 【0056】

ただし、負極に黒鉛を用いる場合には、非水溶媒におけるPCの濃度を30重量%未満とすることが好ましい。PCは黒鉛に対して比較的高い反応性を有しているので、PCの濃度が高すぎると特性が劣化してしまうおそれがある。非水溶媒にECとPCとを含む場合には、非水溶媒におけるPCに対するECの混合重量比 (EC/PC) を0.5以上とすることが好ましい。

#### 【0057】

非水溶媒は、また、ジエチルカーボネート (DEC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) あるいはメチルプロピルカーボネート等の鎖状炭酸エステルを少なくとも1種類含んでいることが好ましい。これより、サイクル特性をより向上させることができる。

#### 【0058】

非水溶媒には、更に、2, 4-ジフルオロアニソール (DFA) 及びビニレンカーボネート (VC) のうち少なくとも1種類を含んでいることが好ましい。DFAは放電容量を改善することができ、VCはサイクル特性をより向上させることができる。特に、これらを混合して用いれば、放電容量及びサイクル特性を共に向上させることができるのでより好ましい。

#### 【0059】

非水溶媒におけるDFAの濃度は、例えば、15重量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎると放電容量の改善が不十分となるおそれがある。非水溶媒におけるVCの濃度は、例えば、15重量%以下とすることが好ましい。濃度が高すぎるとサイクル特性の向上が不十分となるおそれがある。

#### 【0060】

また電解液に、ジメチルジカーボネートに代表されるピロカーボネート化合物、ジスルフィド化合物、エチレンサルファイトなどのサルファイト構造を有する化合物、1-ベンゾチオフェンなどのCSC構造を有する化合物、1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンに代表されるNCON構造を有する化合物、3-メチルー2-オキサゾリジノンなどのOCON構造を有する化合物等を添加することによりサイクル特性や保存特性が改善され、これらを添加することは電池の電池の信頼性という観点から好ましい。また、上記の化合物は1種類または2種類以上組み合わせて用いてもよい。

#### 【0061】

更に、非水溶媒はブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、これら化合物の水素基の一部をフッ素基で置換したもの、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N, N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジン、N-メチルオキサゾリジノン、N, N-ジメチルイミダゾリジン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシドあるいはリン酸トリメチル等の1種類又は2種類以上を含んでいてもよい。

## 【0062】

リチウム塩としては、例えば  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiSiF}_6$ 、 $\text{Li}[(\text{OCO})_2]_2\text{B}$ 、 $\text{LiCl}$ あるいは $\text{LiBr}$ が適当であり、これらのうちいずれか1種又は2種以上が混合して用いられる。中でも、 $\text{LiPF}_6$ は高いイオン伝導性を得ることができるとともに、サイクル特性を更に向上させることができるので好ましい。なお、リチウム塩の非水溶媒に対する濃度は特に限定されないが、 $0.1\text{ mol/dm}^3$ 以上、 $5.0\text{ mol/dm}^3$ 以下の範囲であることが好ましく、より好ましくは $0.5\text{ mol/dm}^3$ 以上、 $3.0\text{ mol/dm}^3$ 以下の範囲内である。このような濃度範囲において電解液のイオン伝導度を高くすることができる。

## 【0063】

本発明の非水系電池の形状は一般的に用いられている円筒型、角型、ボタン型、フィルム外装型等いずれの形状においても実施可能である。円筒型や角型といった金属缶外装の場合はステンレス、アルミ等の金属缶が用いられる。また、フィルム外装の場合はアルミラミネートフィルムが用いられる。本発明の非水系二次電池用セパレータは電解液保持性や電極との接着性が良好なことからフィルム外装は特に好適である。

## 【0064】

本発明の非水系二次電池の充電方法は一般的な定電流・定電圧充電を好適に用いることができる。このときの充電電流としては、サイクル劣化を考えると、 $1.5\text{ C}$ 以下が好適である。また、電池製造時の初回充電においては $0.8\text{ C}$ 以下で充電することが好適で、この条件を採用することでその後のサイクル劣化が抑制される。また、 $1\text{ ms}$ （ミリ秒）以上のオフ・デューティ期間を有する間欠電圧を印加して充電する方法も好適であり、良好なサイクル特性を得ることが可能である。ここで、この操作は初回充電またはその後の充電にも好適に用いることが可能である。

## 【0065】

**【実施例】**

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。ただし、本発明の内容は以下の実施例に限定されるものではない。

**【0066】****<セパレータ>****[実施例1]**

繊維度0.33 d t e xの配向結晶化させたポリエチレンテレフタレート短繊維に繊維度0.22 d t e xのバインダー用PET短繊維を6/4の重量比でブレンドし、湿式抄造法により目付け12 g/m<sup>2</sup>で製膜し、190℃でカレンダーを施し、膜厚18 μmの不織布を得た。この不織布の透気度(J I S P 8 1 1 7)は0.1秒以下であった。フッ化ビニリデン(V d F) : ヘキサフロロプロピレン(H F P) : クロロトリフロロエチレン(C T F E) = 92.2 : 4.5 : 3.5 (重量比)、重量平均分子量M<sub>w</sub> = 41万であるP V d F共重合体を18重量%になるようにN, N-ジメチルアセトアミド(DMA c) / トリプロピレン(T P G) = 7 / 3 (重量比)の混合溶媒に溶解し製膜用ドープを調整した。該ドープを該不織布に塗布後、該混合溶媒濃度43重量%の水溶液に浸漬して凝固させ、次いで水洗・乾燥を行ってセパレータを作製した。このセパレータは膜厚25 μm、目付け20.1 g/m<sup>2</sup> (P V d F共重合体付け量8.1 g/m<sup>2</sup>)であった。

**【0067】**

このセパレータについて透気度、イオン伝導度、突刺し強度、引張強度、熱的寸法安定性の測定を実施した。これらの結果を表1に示す。

**【0068】**

透気度はJ I S P 8 1 1 7に従って測定を行い求めた。

**【0069】**

イオン伝導度はセパレータに電解液を含浸し、これを直径10 mmのS U S電極間に挟み、交流法にて求めた。ここで、電解液には1 m o l / d m<sup>3</sup> L i B F<sub>4</sub> E C / P C (1 / 1重量比)を用い、25℃にて測定を行った。

**【0070】**

突刺し強度は11. 3 mm  $\phi$  の固定棒にセパレータをセットし、先端部半径0. 5 mmの針をシート中央に垂直に突き立て、2 mm/秒の一定速度で針を押し込むことで測定した。針が5 mm移動する間でシートにかかっている最大荷重を突刺し強度とした。

#### 【0071】

引張強度は、テンシロンにより幅10 mm、チャック間距離20 mm、引張速度2 mm/分で引張試験を行い測定した。測定はMD方向について実施した。破断に至るまでの最大強度を引張強度とした。

#### 【0072】

熱的寸法安定性は、セパレータをTD150 mm×MD210 mmに切り出し、これを張力をかけずに150℃にて30分熱処理することで測定した。熱処理後のTD方向、MD方向の長さを測定し（測定点はTD方向及びMD方向で中央部）、短くなった長さをもとの長さで割ることで熱収縮率を測定し、これを熱的寸法安定性の指標とした。

#### 【0073】

##### [実施例2]

目付け17 g/m<sup>2</sup>、膜厚18  $\mu$ m、糸密度95/95（縦/横）本/25 mmの開繊処理を施したガラスクロス（ユニチカグラスファイバー製：品番E02 E F 105B ST 透気度JIS P8117：<0. 1秒）を基材として用い、実施例1と同様にセパレータを作製した。このセパレータは膜厚27  $\mu$ m、目付け26. 7 g/m<sup>2</sup>（PVdF共重合体付け量9. 7 g/m<sup>2</sup>）であった。

#### 【0074】

このセパレータについて実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0075】

##### [比較例1]

フッ化ビニリデン（VdF）：ヘキサフルオロプロピレン（HFP）：クロロトリフルオロエチレン（CTFE）＝92. 2：4. 5：3. 5（重量比）、重量平

均分子量 $M_w = 4.1$ 万であるPVdF共重合体を18重量%になるようにN, N-ジメチルアセトアミド(溶媒)に溶解し製膜用ドープを調整した。このドープで実施例2の基材を使用し、実施例1と同様の方法にてセパレータを作製した。このセパレータは膜厚 $23\ \mu\text{m}$ 、目付け $25.4\ \text{g}/\text{m}^2$ (PVdF共重合体付け量 $8.4\ \text{g}/\text{m}^2$ )であった。

#### 【0076】

このセパレータについて実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0077】

##### [比較例2]

基材は実施例1のものをを用いた。ドープは比較例1のものをを用いた。該基材に該ドープを塗布し、これを乾燥することでセパレータを作製した。このセパレータは膜厚 $24\ \mu\text{m}$ 、目付け $19.5\ \text{g}/\text{m}^2$ (PVdF共重合体付け量 $7.5\ \text{g}/\text{m}^2$ )であった。

#### 【0078】

このセパレータについて実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0079】

##### [比較例3]

フッ化ビニリデン(VdF):ヘキサフロロプロピレン(HFP):クロロトリフロロエチレン(CTFE) =  $92.2:4.5:3.5$ (重量比)、重量平均分子量 $M_w = 4.1$ 万であるPVdF共重合体を8重量%になるようにN, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)/トリプロピレン(TPG) =  $7/3$ (重量比)の混合溶媒に溶解し製膜用ドープを調整した。このドープで実施例2の基材を使用し、実施例1と同様の方法にてセパレータを作製した。このセパレータは膜厚 $21\ \mu\text{m}$ 、目付け $22.6\ \text{g}/\text{m}^2$ (PVdF共重合体付け量 $5.6\ \text{g}/\text{m}^2$ )であった。

#### 【0080】

このセパレータについて実施例1と同様の測定を行った。その結果を表1に示す。



す。

#### 【0081】

以上の結果をまとめた表1より、透気度（JIS P8117）とイオン伝導性は相関があることが分かり、透気度が極めて高いものに関しては非水系二次電池用セパレータとして適用できないことが分かる。

#### 【0082】

##### <電池>

##### [実施例1, 2]

##### 「セパレータ」

実施例1及び2で作製したセパレータを用いた。

#### 【0083】

##### 「正極」

コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ：日本化学工業製）粉末89.5重量部とアセチレンブラック（電気化学工業製）4.5重量部、PVdF（クレハ化学製）の乾燥重量が6重量部となるように、6重量%のPVdFのN-メチルピロリドン（NMP）溶液を用い、正極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔（住軽アルミ箔製）上に塗布乾燥後プレスし、厚さ $140\mu\text{m}$ の正極を得た。

#### 【0084】

##### 「負極」

負極活物質としてメゾフェーズカーボンマイクロビーズ（MCMB：大阪瓦斯化学）粉末87重量部とアセチレンブラック3重量部、PVdFの乾燥重量が10重量部となるように、6重量%のPVdFのNMP溶液を用い、負極剤ペーストを作製した。得られたペーストを厚さ $18\mu\text{m}$ の銅箔（古河サーキットホイル製）上に塗布乾燥後プレスし、厚さ $100\mu\text{m}$ の負極を得た。

#### 【0085】

##### 「セパレータ評価セルの作製」

ボタンセルにてセパレータの電池評価を行った。本評価で用いたボタンセルのサイズはCR2032である。なおこの電池では、電池の開回路電圧が4.2V

になるときに負極に析出するリチウム金属の析出容量は負極活物質の充電能力の 0.5 倍となるように設定している。ボタンセルの作製方法は以下の通り。

【0086】

電極は上記の正・負極を用いた。上記の正極は直径 14 mm、負極は直径 15 mm、セパレータは直径 16 mm の円に打ち抜いて用いた。正負極を、セパレータを介して接合させ電解液を含浸し、電池缶（ボタンセル：CR2032）に封入した。ここで用いた電解液は  $1\text{ mol/dm}^3$  LiPF<sub>6</sub> EC/EMC（3/7 重量比）（キシダ化学製）である。

【0087】

「セパレータ電池評価」

上記作製したボタンセルを用いて以下の充電試験と過充電試験の評価を実施した。

【0088】

充電試験は、0.2 C の充電電流で 4.2 V までの定電流・定電圧充電を実施し、8 時間以内に充電終了（充電電流が < 0.005 C）するかどうかを評価した。

【0089】

過充電試験は、1 C の充電電流で定電流充電を 10 時間実施し、電池電圧が 1 時間以内に 4.2 V に到達し、試験中電池電圧が 5 V 以下の範囲であるかどうかを評価した。

【0090】

この評価結果を表 2 に示す。

【0091】

[比較例 1～3]

比較例 1～3 で作製したセパレータに関して実施例 3 と同様の電池評価を行った。その評価結果を表 2 に示す。

【0092】

以上の結果をまとめた表 2 より、本発明の非水系二次電池用セパレータは該非水系二次電池においても問題なく充電が可能であり、過充電も好適に防止するこ

とが分かる。比較例1及び2のセパレータはイオン伝導性が不十分であることが要因でセルの内部抵抗が高く充電がうまくできない結果となっている。また、過充電試験では過充電防止機能が発現していない。比較例3のセパレータでは過充電防止機能が早く発現してしまい充電不良現象が発現している。

## 【0093】

【表1】

	透気度 秒	イオン伝導度 mS/cm	突刺し強度 g	引張強度 kgf/cm	熱的寸法安定性 % (TD/MD)
実施例1	130	0.6	130	1.2	2/2
実施例2	220	0.5	620	4.4	0/0
比較例1	>1000	0.06	630	4.3	0/0
比較例2	>1000	0.01	120	1.1	2/2
比較例3	10	0.7	320	2.0	0/0

## 【0094】

【表2】

セパレータ	充電試験			過充電試験		
	結果	電圧	電流	結果	1時間後	10時間中
実施例1	○	4.2V	<0.005C	○	>4.2V	<5V
実施例2	○	4.2V	<0.005C	○	>4.2V	<5V
比較例1	×	4.2V	>0.005C	×	>4.2V	>5V
比較例2	×	4.2V	>0.005C	×	>4.2V	>5V
比較例3	×	<4.2V	0.2C	×	<4.2V	<5V

## 【0095】

## 【発明の効果】

以上詳述してきたように、本発明の非水系二次電池用セパレータを用いることで、正極及び負極と共に電解質を備え、前記正極はリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な正極合剤層を有し、前記負極はリチウムをドーブ・脱ドーブすることが可能な負極合剤層を有し、前記負極の容量はリチウムのドーブ・脱ドーブによる容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分の和により表される非水系二次電池の過充電を好適に防止することができ、該非水系二次電池の安全性を格段に向上させることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 負極の容量が負極活物質へのリチウムのドーピング・脱ドーピングによる容量成分とリチウムの析出・溶解成分の和で表される非水系二次電池へ適用するセパレータにおいて、安全性確保の観点からも好適なセパレータを提供する。

【解決手段】 電解液に膨潤しない材質の繊維より成形された透気度（J I S P 8 1 1 7）10秒以下の網目状支持体を内包し、電解液に膨潤しこれを保持する有機高分子からなる膜厚10～35  $\mu$ mの多孔膜であり、透気度（J I S P 8 1 1 7）が60～500秒である非水系二次電池用セパレータ。

【選択図】 なし

特願 2003-067841

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

氏 名

帝人株式会社